

PAT-NO: JP361074258A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61074258 A

TITLE: LITHIUM ORGANIC SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: April 16, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YOSHIMITSU, KAZUMI

KOTANI, NOBORU

KAJITA, KOZO

MANABE, TOSHIKATSU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

HITACHI MAXELL LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP59195338

APPL-DATE: September 17, 1984

INT-CL (IPC): H01M004/40, C22C024/00 , H01M010/40

US-CL-CURRENT: 420/528

ABSTRACT:

PURPOSE: To increase the charge-and-discharge characteristic of a lithium organic secondary battery by alloying lithium with aluminum and at least one noble metal selected from among silver, platinum and gold.

CONSTITUTION: A negative electrode 3 is prepared from an alloy composed of lithium, aluminum and at least one noble metal selected from among silver, platinum and gold. For example, after a lithium foil and an aluminum-silver alloy foil (containing 10wt% of silver) are superimposed upon each other, the thus formed sheet is incorporated into the battery to bring the sheet into contact with the liquid electrolyte, thereby making a negative electrode 3 by electrochemical alloying. A positive electrode 6 is prepared from a molded mixture which contains titanium disulfide as the active material. A button-type battery is assembled by using the negative electrode 3, the positive electrode 6 and a liquid electrolyte which is an organic electrolyte solution prepared by dissolving 1.0mol/l of LiPF_6 in a solvent mixture consisting of 4-methyl-1,3-dioxolane, 1,2-dimethoxyethane and

/ C12
hexamethyl-phosphoramide in a voluminal ratio of 60:34.8:5.2.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-74258

⑮ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)4月16日

H 01 M 4/40
 // C 22 C 24/00
 H 01 M 10/40

2117-5H

6411-4K

8424-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 リチウム有機二次電池

⑯ 特 願 昭59-195338

⑰ 出 願 昭59(1984)9月17日

| | | | | |
|---------|------------|-----|---------------|-------------|
| ⑱ 発 明 者 | 由 光 | 一 三 | 茨木市丑寅1丁目1番88号 | 日立マクセル株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 小 谷 | 昇 | 茨木市丑寅1丁目1番88号 | 日立マクセル株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 梶 田 | 耕 三 | 茨木市丑寅1丁目1番88号 | 日立マクセル株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 真 辺 | 俊 勝 | 茨木市丑寅1丁目1番88号 | 日立マクセル株式会社内 |
| ⑲ 出 願 人 | 日立マクセル株式会社 | | 茨木市丑寅1丁目1番88号 | |
| ⑳ 代 理 人 | 弁理士 三輪 鐵雄 | | | |

明 細 書

1 発明の名称

リチウム有機二次電池

2 特許請求の範囲

(1) 負極、リチウムイオン伝導性有機電解液および正極を有してなるリチウム有機二次電池において、負極に①リチウムと、②アルミニウムと、③銀、白金および金よりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属との合金を用いたことを特徴とするリチウム有機二次電池。

(2) 合金中における銀、白金および金よりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属の量が原子パーセントで0.5～5.0%である特許請求の範囲第1項記載のリチウム有機二次電池。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はリチウム有機二次電池に関する。

(従来の技術)

従来、リチウム有機二次電池の負極には、金属リチウムが単体で用いられていたが、充電時の析

出リチウムが非常に活性で電解液と反応したり、あるいは析出リチウムのデンドライト成長のため内部短絡を起すなどの問題があった。その改良として、リチウム-アルミニウム合金を負極に用いることが提案されている(たとえば米国特許第4,002,492号明細書、米国特許第4,056,885号明細書など)。

(発明が解決しようとする問題点)

上記リチウム-アルミニウム合金は、充電時のリチウムとアルミニウムとの電気化学的合金化反応により、リチウムをアルミニウム中に拡散させることによって析出リチウムの電解液との反応や、デンドライト成長を抑制しようとするものであるが、このようなリチウム-アルミニウム合金による場合でも必ずしも十分なサイクル特性が得られていない。

これは、最初、板状あるいは加圧成形体で使用されたリチウム-アルミニウム合金が、充放電サイクルの繰返しにより、微粉末化していき、電解液との反応に基づく粒子表面への不働態皮膜の

生成や粒子間の接触力の低下などによって、粒子間の電子伝導性や粒子と集電体との間の電子伝導性が低下して、充放電可能なリチウムが多量に存在しているにもかかわらず、充放電ができない状態になっていくためであると考えられる。

(問題点を解決するための手段)

本発明は上述した従来技術の問題点を解決するためになされたもので、リチウムをアルミニウムと、銀、白金および金よりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属とで合金化することによって、充放電特性を高めたものである。

すなわち、リチウムとアルミニウムとは非常に電気化学的合金化がしやすく、かつリチウム-アルミニウム合金中のリチウムの拡散速度も速いが、銀、白金、金などの貴金属は、リチウムと電気化学的に合金化するものの、その合金化速度は遅く、また一旦、形成されたリチウム-銀、リチウム-白金、リチウム-金などの合金はリチウム-アルミニウム合金に比較して安定であるため、これらリチウム-銀合金、リチウム-白金合金、リ

チウム-金合金などをリチウム-アルミニウム合金中に存在させておくと、リチウム-アルミニウム部分から優先的にリチウムがイオン化して充放電反応に使用され、リチウム-銀、リチウム-白金、リチウム-金などは負極中に残り、しかもこれらの合金は電子伝導性がすぐれているので、充放電サイクルで微粉末化したリチウム-アルミニウム部分に基づく粒子間の電子伝導性や粒子と集電体との電子伝導性がこれらリチウム-銀合金、リチウム-白金合金、リチウム-金合金などによって保持され、リチウムが有効に充放電サイクルに利用され、充放電特性が向上するのである。

リチウムとアルミニウムと銀、白金、金などの貴金属との合金中における各構成金属の組成比としては、原子パーセントでリチウムが15~50%、アルミニウムが45~84%、銀、白金、金などの貴金属が0.5~5%が好ましい。これはリチウムが上記範囲より少なくなるとリチウム合金中からリチウムがぬけ出る際の放電分極が大となり、リチウムが上記範囲より多くなるとその性質がリチウ

ムそのものに近づき充放電特性の低下をきたすからである。そして、アルミニウムが上記範囲より少なくなると充電時のリチウムの電気化学的合金化速度が遅くなって析出リチウムによる電解液との反応や析出リチウムのデンドライト成長によって充放電特性が低下し、アルミニウムが前記範囲より多くなると合金中のリチウム量が少なくなると放電時の分極が大となり、また銀、白金、金などが前記範囲より少なくなるとこれらの貴金属を添加したことによる充放電特性の向上効果が充分に発揮されず、銀、白金、金が前記範囲より多くなると価格が高くなる上にアルミニウムと合金化するリチウム量が少なくなると放電時の分極が大となり好ましくないからである。

上記リチウムとアルミニウムと銀、白金、金などの貴金属との合金の合成は、それらの金属粉末を混合して加熱するいわゆる冶金法によってもよいし、また電解液を利用した電気化学的合金化反応によってもよい。

さらに、リチウム-アルミニウム合金、アルミ

ニウム-銀合金、アルミニウム-白金合金、アルミニウム-金合金などが市販されているので、これらの市販合金を他の構成金属との合金化反応に供してもよい。

正極活物質は、二次電池の正極活物質として使用可能なものであれば特に限定されることはないが、たとえば二硫化チタン(TiS_2)、二硫化モリブデン(MoS_2)、三硫化モリブデン(MoS_3)、二硫化鉄(FeS_2)、硫化ジルコニウム(ZrS_2)、二硫化ニオブ(NbS_2)、三硫化リンニッケル($NiPS_3$)、バナジウムセレンアイド(VS_2)などの遷移金属のカルコゲン化合物や活性炭、炭繊維などが二次電池特性が優れていることから好ましい。とくに二硫化チタンは層状構造を有し、その中でリチウムの拡散定数が非常に大きいことから、本発明において好用される。

電解液としてはこの種の電池に通常用いられるリチウムイオン伝導性有機電解液、たとえば1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、

プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソランなどの単独または2種以上の混合溶媒に、たとえば LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ などの電解質を1種または2種以上溶解したものが用いられる。また上記有機電解液中には LiPF_6 などの安定性に欠ける電解質の分解を抑制するためにヘキサメチルホスホルアミドなどの安定剤を含有させてもよい。

(実施例)

つぎに実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

リチウムホイルと、アルミニウム-銀合金ホイル（銀含有量10重量%）とを重ね合わせ、電池組込みにより電解液と接触させ、電気化学的合金化を行なって負極とした。このリチウム-アルミニウム-銀合金におけるリチウム、アルミニウム、

なるセバレータで、5はポリプロピレン不織布よりなる電解液吸収体であり、6は二硫化チタンを正極活物質とする成形体よりなる正極である。7はステンレス鋼網よりなる正極集電体で、8はステンレス鋼製で表面にニッケルメッキを施した正極缶であり、9はポリプロピレン製の環状ガスケットである。

実施例 2

リチウムホイルと、アルミニウム-白金合金ホイル（白金含有量10重量%）とを重ね合わせ、電池組込みにより電解液と接触させ、電気化学的合金化を行なって負極としたほかは実施例1と同様の電池を作製した。この電池の負極を構成するリチウム-アルミニウム-白金合金のリチウム、アルミニウム、白金の組成比は原子比で30:68.5:1.5である。

実施例 3

リチウムホイルと、アルミニウム-金合金ホイル（金含量10重量%）とを重ね合わせ、電池組込みにより電解液と接触させ、電気化学的合金化を

銀の組成比は、原子比でリチウム:アルミニウム:銀が30:67:3である。

正極には二硫化チタンを活物質とする成形合剤を用い、電解液には4-メチル-1,3-ジオキソランと1,2-ジメトキシエタンとヘキサメチルホスホルアミドとの容量比60:34.8:5.2の混合溶媒に LiPF_6 を1.0 mol/l溶解させた有機電解質溶液を用い、第1図に示す構成のボタン形電池を作製した。

第1図において、1は負極缶で、この負極缶1はステンレス鋼製で表面にニッケルメッキが施されており、2はステンレス鋼網よりなる負極集電体で、上記負極缶1の内面にスポット溶接されている。3は負極で、この負極3は前記のようにリチウムホイルと、アルミニウム-銀合金ホイルとを重ね合わせ、電池組込みにより電解液と接触させ、電気化学的合金化を行なったリチウム-アルミニウム-銀合金よりなり、この負極形成時にあたっては、リチウムホイル側を前記集電体2に圧着した。4は微孔性ポリプロピレンフィルムより

行なって負極としたほかは実施例1と同様の電池を作製した。この電池の負極を構成するリチウム-アルミニウム-金合金のリチウム、アルミニウム、金の組成比は原子比で30:68.5:1.5であった。

比較例 1

リチウムホイルと、アルミニウムホイルとを重ね合わせ、電池組込みにより電解液と接触させ、電気化学的合金化を行なって負極としたほかは実施例1と同様の電池を作製した。この電池の負極を構成するリチウム-アルミニウム合金のリチウムとアルミニウムの組成比は原子比で30:70である。

上記実施例1~3の電池および比較例1の電池について、放電1.0 mA/cm²、充電1.0 mA/cm²の定電流で、放電1.5 V~充電2 Vの電圧範囲で充放電を繰り返し、サイクル数と放電電気量との関係を調べた。その結果を第2図に示す。

第2図に示すように、リチウムをアルミニウムと銀、白金、金などの貴金属で合金化したリチウ

ム合金を負極に用いた実施例1～3の電池は、リチウム-アルミニウム合金を負極に用いた比較例1の電池に比べて、同サイクル数での放電電気量が大きく、充放電特性が優れていた。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明によればリチウムをアルミニウムと、銀、白金および金よりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属とで合金化して負極に用いることにより、充放電特性が向上した。

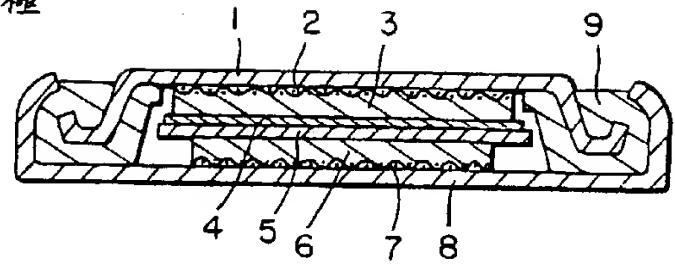
4 図面の簡単な説明

第1図は本発明のリチウム有機二次電池の一実施例を示す断面図である。第2図は本発明の実施例1～3の電池と比較例1の電池の充放電特性を示す図である。

3…負極、 4…セパレータ、 6…正極

第1図

3…負極
4…セパレータ
6…正極



特許出願人 日立マクセル株式会社

代理人 弁理士 三輪 雄雄

第2図

